

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C11D 3/00, 3/37</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/17762</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>30. April 1998 (30.04.98)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/05606</b>		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>10. Oktober 1997 (10.10.97)</b>			
(30) Prioritätsdaten: <b>196 43 281.2      21. Oktober 1996 (21.10.96)      DE</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). JÄGER, Hans-Ulrich [DE/DE]; Erschigweg 31, D-67434 Neustadt (DE). LUX, Jürgen, Alfred [DE/DE]; Rohrweiherweg 10, D-67150 Niederkirchen (DE).</b>			
(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</b>			
(54) Title: <b>THE USE OF POLYCATIONIC CONDENSATION PRODUCTS AS AN ADDITIVE FOR DETERGENTS OR DETERGENT AFTER TREATMENT AGENTS IN ORDER TO INHIBIT RUNNING OF COLOURS AND TO REDUCE COLOUR LOSS</b>			
(54) Bezeichnung: <b>VERWENDUNG VON POLYKATIONISCHEN KONDENSATIONSPRODUKTEN ALS FARBÜBERTRAGUNGSINHIBIERENDEN UND FARBABLÖSUNGSVERMINDERNDEN ZUSATZ ZU WASCHMITTELN UND WÄSCHENACHBEHANDLUNGSMITTELN</b>			
(57) Abstract			
<p>The use of polycationic condensation products which can be obtained by condensing (a) piperazine, 1-alkyl piperazines with 1-25 C atoms in the alkyl group, 1,4 dialkyl piperazines with 1-25 C atoms in the alkyl group, 1,4-bis -(3-aminopropyl) -piperazine, 1-(2-aminoethyl)piperazine, 1-(2-hydroxyalkyl)piperazines with 2-25 C atoms in the alkyl group, imidazole, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub> - alkyl imidazoles or mixtures of cited compounds with (b) alkyl dihalogenides, epihalogenohydrines and/or bis-epoxides in a molar ratio 1 : 0.8 - 1 : 1.1 and possibly quaternization of condensation products with C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub> alkylation agents or by heating triethanolamine or triisopropanolamine in the presence of acid catalysts and quaternization of condensation products with C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub> alkylation agents as colour fixing agents for detergents and detergent after-treatment agents. Also disclosed are detergents containing i) at least 1-50 wt % of a non ionic tenside ii) 0 - 4.0 wt % of an ionic tenside and iii) 0.05 - 2.5 wt % of polycationic condensation products in the form of an additive inhibiting the running of colours and reducing colour loss, and detergent after-treatment agents containing a fabric softener, a non ionic tenside and 0.1 - 2.5 wt % of cited polycationic condensation products.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten, die erhältlich sind durch Kondensation von (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit (b) Alkyldihalogenen, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-epoxiden im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln als farbfixierenden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschnachbehandlungsmitteln sowie Waschmittel, die (i) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids, (ii) 0 bis 4,0 Gew.-% eines anionischen Tensids und (iii) 0,05 bis 2,5 Gew.-% der polykationischen Kondensationsprodukte als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz enthalten und Wäschebehandlungsmittel, die einen Weichspüler, ein nichtionisches Tensid und 0,1 bis 2,5 Gew.-% der genannten polykationischen Kondensationsprodukte enthalten.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschenaachbehandlungsmitteln

5

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschenaachbehandlungsmitteln sowie Waschmittel und Wäschenaachbehandlungsmittel, die polykationische Kondensationsprodukte enthalten.

Beim Waschen von gefärbten Textilien wird der Farbstoff teilweise von den gefärbten Textilien abgelöst und aus der Waschflotte auf andere Gewebe übertragen. Wenn man beispielsweise weiße Wäsche mit farbigen Textilien gemeinsam wäscht, wird die weiße Wäsche angeschmutzt. Um einen Übergang des abgelösten Textilfarbstoffs aus der Waschflotte auf das Waschgut zu verhindern, wurden sogenannte Color-Waschmittel entwickelt, die polymere Farbübertragungsinhibitoren enthalten. Dabei handelt es sich beispielsweise um Homo- und Copolymerisate von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol, vgl. DE-B-22 32 353 und DE-A-28 14 287.

Aus der EP-A-0 462 806 ist die Verwendung von kationischen Farbstofffixierungsmitteln in Wäschenaachbehandlungsbädern zusammen mit Weichspülern bekannt. Die Nachbehandlung der Wäsche erfolgt in den üblicherweise im Haushalt verwendeten Waschmaschinen bei Temperaturen unterhalb von 40°C. Die Farbstofffixierungsmittel können gemäß den Angaben in der Anmeldung auch in nichtkationischen Waschmitteln eingesetzt werden. Die kationischen Fixierungsmittel verlangsamen die Ablösung des Farbstoffs vom gefärbten Textilgut während des Behandlungsprozesses.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wirksamere Mittel zur Unterdrückung der Farbstoffablösung und der Farbstoffübertragung auf andere Textilien während des Waschens und während der Nachbehandlung von gefärbten Textilien zur Verfügung zu stellen.

40

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten, die erhältlich sind durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin,

## 2

1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-C-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit

- 5 (b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-epoxiden

im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungs-  
10 mitteln

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln

15

als farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden Zusatz zu Waschmitteln und Wäschennachbehandlungsmitteln.

Vorzugsweise verwendet man hierfür Kondensationsprodukte, die er-  
20 hältlich sind durch Kondensation von

- (a) Piperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-C-Alkylimidazolen oder Mischungen der genannten Verbindungen mit

25

- (b) 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan, Epichlorhydrin, Bis-epoxibutan oder Mischungen der genannten Verbindungen und

30 gegebenenfalls

- (c) Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylhalogeniden oder C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Epoxiden

35 oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin mit sauren Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylhalogeniden oder C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Epoxiden.

Die Molmasse der Kondensationsprodukte beträgt beispielsweise 500  
40 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 50 000. Besonders bevorzugt sind kationische Kondensationsprodukte mit Molmassen in dem Bereich von 1 500 bis 25 000.

Der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte  
45 beträgt beispielsweise mindestens 25 %, vorzugsweise mindestens 50 %. Die besten Ergebnisse werden mit kationischen Kondensationsprodukten erhalten, bei denen der Quaternierungsgrad der

## 3

Aminogruppen 70 bis 100 % beträgt. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind aus der EP-B 0 209 787 und der EP-A-0 223 064 als Nachbehandlungsmittel zur Verbesserung der Naßechtheiten von Färbungen und Drucken mit Reaktivfarbstoffen  
5 bekannt. Bei den erfindungsgemäßen Anwendungen werden besonders bevorzugt polykationische Kondensationsprodukte eingesetzt, die durch Umsetzung von

- (a) Piperazin und/oder Imidazol mit  
10 (b) Epihalogenhydrin

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropylamin in Gegenwart saurer Katalysatoren

- 15 und anschließende Umsetzung mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylchloriden, insbesondere C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylhalogeniden wie insbesondere Benzylchlorid erhältlich sind.

Die polykationischen Kondensationsprodukte sind in Wasser löslich  
20 bzw. darin leicht dispergierbar. Sie werden vorzugsweise durch Reaktion der Komponenten in wäßrigem Medium oder in Substanz hergestellt. Falls man die Kondensation in wäßriger Lösung vornimmt, beträgt die Konzentration der nichtwäßrigen Bestandteile beispielsweise 10 bis 80 vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%.

- 25 Die oben beschriebenen polykationischen Kondensationsprodukte werden erfindungsgemäß entweder als Zusatz zu Waschmitteln verwendet oder als Zusatz zu Wäschennachbehandlungsmitteln. Die kationischen Kondensationsprodukte verhindern bzw. unterdrücken  
30 die Ablösung von Farbstoffen von gefärbten Textilien während des Waschprozesses oder während der Nachbehandlung. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Kondensationsprodukte erreichen beispielsweise in Abwesenheit von Anionentensiden bereits bei Konzentrationen von 10 bis 100 ppm in der Wasch- bzw. Spülflotte das  
35 Wirkungsmaximum. Eine weitere Steigerung der Einsatzmenge bringt praktisch keine Steigerung der Wirksamkeit. Dagegen benötigt man bei Einsatz von aus EP-A-0 462 806 bekannten Farbstofffixierungsmitteln Konzentrationen von ca. 500 ppm, um die mit den erfindungsgemäßen Kondensationsprodukten erzielbare Wirkung zu  
40 erreichen.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Waschmittel, die

- (i) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids,  
45 (ii) 0 bis 4,0 Gew.-% vorzugsweise bis 2,5 % eines anionischen Tensids und

4

- (iii) 0,05 bis 2,5 Gew.-% mindestens eines polykationischen Kondensationsprodukts

enthalten, das erhältlich ist durch Kondensation von

5

- (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit  
10 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit  
(b) Alkylendihalogenen, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-epoxiden

- 15 im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln

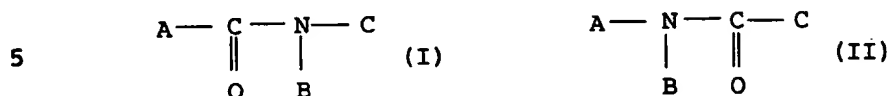
- oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin  
20 in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln.

- Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise alkoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid,  
25 Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Bei den erwähnten Alkylenoxidaddukten kann es sich um Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid  
30 und/oder Butylenoxid oder um Anlagerungsprodukte handeln, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Die nichtionischen Tenside enthalten pro Mol Alkohol beispielsweise 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids addiert. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein.  
35 Die Alkohole leiten sich vorzugsweise von Verbindungen mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Hierbei kann es sich um natürliche oder um synthetische Alkohole handeln.

- Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten beispielsweise 1 bis  
40 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

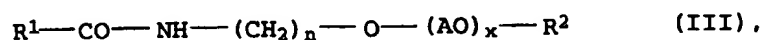
## 5

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Struktur I bzw. II



wobei A ein C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl, B ein H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und C ein Polyhydroxyalkanyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht A für C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl-, B für CH<sub>3</sub>- und C für einen C<sub>5</sub> oder C<sub>6</sub>-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäuren. Die Waschmittelformulierungen enthalten vorzugsweise mit 3-12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C<sub>10</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole als nichtionische Tenside.

Weitere, bevorzugt in Betracht kommende Tenside sind die aus der WO-A-95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



25

in der

- R<sup>1</sup> einen C<sub>5</sub>- bis C<sub>21</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest bezeichnet,  
 R<sup>2</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet,  
 A für C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen steht,  
 n die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und  
 x einen Wert von 1 bis 6 hat.

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettsäuremethylestern.

Die pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können außerdem einen oder mehrere Builder enthalten. Als anorganische Builder-substanzen eignen sich z.B. alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilikate, Silikate, Carbonate und Phosphate.

Geeignete anorganische Builder sind z.B. Alumosilikate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie z.B. Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolith A, X,

B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht sind. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A-0 038 591, EP-A-0 021 491, EP-A-0 087 035, 5 US-A-4 604 224, GB-A-2 013 259, EP-A-0 522 726, EP-A-0 384 070 und WO-A-94/24251.

Weitere geeignete anorganische Builder sind z.B. amorphe oder kristalline Silikate wie z.B. amorphe Disilikate, kristalline 10 Disilikate wie das Schichtsilikat SKS-6 (Hersteller Hoechst AG). Die Silikate können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Silikate eingesetzt.

15 Weitere geeignete anorganische Buildersubstanzen sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat eingesetzt.

20 Die anorganischen Builder können in den Waschmitteln in Mengen von 0 bis 60 Gew.-% zusammen mit gegebenenfalls zu verwendenden organischen Cobuildern enthalten sein. Die anorganischen Builder können entweder allein oder in beliebigen Kombinationen miteinander 25 in das Waschmittel eingearbeitet werden.

In pulver- oder granulatförmigen oder anderen festen Waschmittel-formulierungen sind organische Cobuilder in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% zusammen 30 mit anorganischen Buildern enthalten. Die pulver- oder granulatförmigen Vollwaschmittel können außerdem sonstige übliche Bestandteile wie Bleichsysteme bestehend aus mindestens einem Bleichmittel, gegebenenfalls in Kombination mit einem Bleichaktivator und/oder einem Bleichkatalysator sowie andere übliche 35 Bestandteile wie Soil-release Polymere, Vergrauungsinhibitoren, Enzyme, anorganische Stellmittel wie Natriumsulfat, Komplexbildner, optische Aufheller, Farbstoffe, Parfümöle, Schaumdämpfer, Korrosionsinhibitoren, Phosphate und/oder Phosphonate in den üblichen Mengen enthalten.

40 Die Waschmittel sind vorzugsweise frei von anionischen Tensiden, können sie jedoch als Komponente (ii) in Mengen bis zu 4 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2,5 Gew.-%, enthalten. Als anionische Tenside eignen sich beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen 45 mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, sulfatierte, ethoxylierte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole bzw. deren wasserlösliche Alkalimetall- und Ammoniumsalze. Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfonate



wie C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Alkalimetallsalze von C<sub>8</sub>- bis C<sub>24</sub>-Carbonsäuren. Außerdem eignen sich als anionische Tenside C<sub>9</sub>- bis C<sub>20</sub>-Linearalkylbenzolsulfonate (LAS). Die anionischen Tenside können auch beispielsweise in Form 5 der Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze eingesetzt werden. Falls die erfindungsgemäßen Waschmittel anionische Tenside enthalten, werden vorzugsweise Seifen, Acylsarkosinate oder sulfatierte ethoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkohole eingesetzt.

10

Die Waschmittel enthalten erfindungsgemäß als Komponente (iii) 0,05 bis 2,5, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-% mindestens eines der oben beschriebenen kationischen Kondensationsprodukte.

15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Wäschenachbehandlungsmittel, die

- (i) 1 bis 50 Gew.-% eines Weichspülers für Wäsche,
- (ii) 1 bis 50 Gew.-% eines nichtionischen Tensids und
- 20 (iii) 0,1 bis 2,5 Gew.-% eines polykationischen Kondensationsprodukts

enthalten, das erhältlich ist durch Kondensation von

- 25 (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-aminopropyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe oder durch Erhitzen von
- 30 Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit
- (b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-
- 35 epoxiden

im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub> - bis

- 40 C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln, oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln.

Die Wäschenachbehandlungsmittel enthalten als Komponente (i) 1 45 bis 50, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-% eines Weichspülers für Wäsche. Geeignete Weichspüler sind beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, Polysiloxane und nichtionische Cellulos-

eether, vgl. beispielsweise EP-A-0 239 910, EP-A-0 150 867 und EP-A-0 213 730. Weichspüler für Wäsche sind beispielsweise Dialkyldimethylammoniumchloride und Alkylimidazoliummethysulfate.

- 5 Die Wäschenachbehandlungsmittel enthalten als Komponente (ii) beispielsweise 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% eines nichtionischen Tensids. Nichtionische Tenside wurden bei der Zusammensetzung der Waschmittel als Komponente (i) bereits beschrieben. Die dort genannten Verbindungen können ebenso in
- 10 Wäschenachbehandlungsmitteln eingesetzt werden. Die Wäschenachbehandlungsmittel enthalten als Komponente (iii) 0,1 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 2,0 Gew.-% eines polykationischen Kondensationsprodukts als farbfixierenden Zusatz. Diese Kondensationsprodukte wurden bereits oben beschrieben.

15

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%.

#### Beispiele

- 20 Folgende kationische Kondensationsprodukte wurden verwendet:

##### Polymer 1

- Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Kondensation von
- 25 Piperazin mit Epichlorhydrin im Molverhältnis 1:1 und durch Quaternisierung des Reaktionsproduktes mit 1,4 Mol äquivalenten Benzylchlorid, bezogen auf Piperazin, hergestellt wurde. Die Molmasse betrug 3500 (bestimmt durch Viskositäts-Messung in 1 %iger wäßriger Lösung bei 20°C). Das kationische Kondensationsprodukt
- 30 lag in Form einer 24 %igen wäßrigen Lösung vor.

##### Polymer 2

- Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Reaktion von
- 35 Imidazol, Piperazin und Epichlorhydrin im Molverhältnis 1:1:2 hergestellt wurde. Die wäßrige Polymerlösung enthielt 50 % des kationischen Kondensationsprodukts, das eine Molmasse von 2200 hatte.

##### 40 Polymer 3

- Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Reaktion von Imidazol und Epichlorhydrin im Molverhältnis 1:1 in wäßriger Lösung hergestellt wurde. Die Polymerlösung enthielt 50 % des
- 45 Kondensationsprodukts, das eine Molmasse von 1400 hatte.

## Polymer 4

Polykationisches Kondensationsprodukt, das durch Erhitzen von Triethanolamin in Gegenwart von 0,5 Gew.-% hypophosphoriger Säure auf 230°C und Quaterinierung mit 0,8 Moläquivalenten Benzylchlorid hergestellt wurde. Die Molmasse betrug 4500.

Um die farbablösungsvermindernde und farbübertragungsinhibierende Wirkung der oben beschriebenen kationischen Kondensationsprodukte zu prüfen, wurden die oben angegebenen Polymeren einem handelsüblichen Wäscheweichspüler zugesetzt. Das gefärbte Gewebe wurde mit einer wäßrigen Lösung des Weichspülers bei 25°C vorgespült, mit Leitungswasser nachgespült, getrocknet und gebügelt. Anschließend wurden die so vorbehandelten gefärbten Gewebe zusammen mit weißen Prüfgeweben mit einem kommerziellen Waschmittel gewaschen. Die Farbstärke der weißen Prüfgewebe im Vergleich zur vorher gemessenen Farbstärke wurden bestimmt nach A. Kud, Seifen, Öle, Fette, Wachse, Band 119, Seiten 590 bis 594 (1993). Die jeweiligen Farbstärken der Anfärbungen des weißen Gewebes wurden bestimmt und daraus die farbübertragungsinhibierende Wirkung der Polymeren 1 bis 4 bestimmt.

Zur Prüfung des Farbverlustes des farbigen Prüfgewebes wurde die Behandlung mit Weichspüler, anschließende Wäsche und Trocknung 5 mal mit demselben Farbgewebe wiederholt. Aus der Farbstärke des Farbgewebes vor der ersten Wäsche und der Farbstärke nach der 5. Wäsche wurde der Farbverlust gemäß der Formel bestimmt.

$$\text{Farbverlust [\%]} = 100 \cdot \frac{\text{Farbstärke (vor der Wäsche)} - \text{Farbstärke (nach der Wäsche)}}{\text{Farbstärke (vor der Wäsche)}}$$

## Prüfbedingungen:

35

Apparatur:           Lauder-o-meter

Farbgewebe:           1,0 g gefärbte Baumwollgewebe,  
Färbungen mit   Direkt Rot 212 (3 % Farbstoff)  
und  
Direkt Blau 71 (0,8 % Farbstoff)

40

Weißgewebe:           2,5 g Baumwollgewebe

45

10

Vorbehandlung:

Weichspüler: Softlan® (Hersteller Colgate Polmolive)  
Einsatzkonzentration der Polymeren im Weich-  
spüler: 2,0%  
5 Einsatzmenge Weichspüler: 1,75 g/l  
Temperatur (Spülung): 30°C  
Spüldauer: 10 min.

10 Wäsche:

Waschmittel: Ajax® (Hersteller Colgate-Palmolive)  
Menge: 5,0 g/l  
Flottenmenge: 250 g.  
Waschtemperatur: 40°C  
15 Wasserhärte: 14,5°dH  
Ca/Mg-Verhältnis: 4,0:1,0  
Waschdauer: 30 min.

Beispiel 1

20

Polymer 1 wurde dem oben angegebenen Weichspüler in einer Menge von 2 % zugesetzt. Die farbübertragungsinhibierende Wirkung in % von einem Gewebe, das mit Direkt Blau 71 gefärbt war, betrug 99 %. Der Farbverlust in % an dem mit Direkt Blau 71 gefärbten  
25 Gewebe betrug nach 5 Wäschen mit dem oben angegebenen Waschmittel 7,2 %.

Vergleichsbeispiel 1

30 Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde in Abwesenheit von Polymer 1 gearbeitet. Die farbübertragungsinhibierende Wirkung betrug 0 %. Der Farbverlust nach 5 Wäschen für ein mit Direkt Blau 71 gefärbtes Gewebe lag bei 20,3 %.

35 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit 2 % Polymer 4 wiederholt. Die farbübertragungsinhibierende Wirkung betrug 98 %, der Farbverlust betrug 8,4 %.

40

45

Tabelle 1

Versuche mit Direktrot 212

5		Polykationisches Kondensationsprodukt		Farbübertra- gungsinhibierung [%]	Farbverlust [%]
	Beispiel	Art	Menge [%] in Softlan®		
	3	Polymer 1	2	100	11,3
10	4	Polymer 2	2	95,1	18,9
	5	Polymer 3	2	93,8	15,4
	Vgl.-Bsp.				
	2	-		0	30,3

15

In den folgenden Beispielen wird die Wirkung der Polymeren 1 bis 4 in verschiedenen Waschmittelzusammensetzungen erläutert. Hierfür wurden folgende Prüfbedingungen gewählt:

20 Apparatur: Launder-o-meter

Farbgewebe: 1,0 g gefärbte Baumwollgewebe,  
Färbungen mit Direkt Rot 212 (Färbung mit 3 %  
Farbstoff) und  
25 Direkt Blau 71 (Färbung mit 0,8 %  
Farbstoff)

Weißgewebe: 2,5 g Baumwollgewebe

30 Waschmittelzusammensetzung in % (Waschmittel A):

C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkoholethoxylat mit 10 EO	6,3
Zeolith A	55,0
Na-Carbonat	6,0
35 Na-Citrat	9,0
Copolymerisat aus 70 % Acrylsäure und 30% Maleinsäure, Molmasse 70000, Na-Salz	4,0
Carboxymethylcellulose	0,5
Natriumsulfat	5,8
40 Wasser	auf 100

12

Wäsche:  
 Waschmittel: Waschmittel A  
 Menge: 5,0 g/l  
 Flottenmenge: 250 g  
 5 Waschtemperatur: 60°C  
 Wasserhärte: 14,5°dH  
 Ca/Mg-Verhältnis: 4,0:1,0  
 Waschdauer: 30 min.

10 Tabelle 2

	Beispiel	polykationisches Kondensationspro- dukt	Menge [%]	Farbübertragungs- inhibierung [%]	Farb- ver- lust [%]
15	6	1	0,5	97	8
	7	1	1,0	99	5
	8	4	1,0	98	7
20	Vgl. -Bsp.				
	3	-	-		29

Die Bestimmung der farbübertragungsinhibierenden Wirkung erfolgte  
 nach einer Wäsche, die der Farbablösung nach 5 Wäschen jeweils  
 25 anhand der Farbstärken des Weißgewebes bzw. des Farbgewebes wie  
 bei der Anwendung im Weichspüler beschrieben.

Die Ergebnisse mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyme-  
 ren 1 und 4 zeigen, daß die Polymeren in anionentensidfreien  
 30 Waschmitteln eine sehr gute farbübertragungsinhibierende Wirkung  
 zeigen. Darüber hinaus wird die Farbablösung von den gefärbten  
 Geweben deutlich vermindert, wodurch ein Verblassen von farbigen  
 Textilien bei der Wäsche drastisch vermindert wird.

35 Zur Prüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen zu verwendenden  
 kationischen Kondensationsprodukte in verschiedenen Waschmittel-  
 formulierungen wurde die farbübertragungsinhibierende Wirkung in  
 verschiedenen Vollwaschmitteln und Colorwaschmitteln geprüft (Ta-  
 bellen 3 und 4). In den beispielhaften Formulierungen zeigen die  
 40 polykationischen Kondensationsprodukte deutliche Verringerung der  
 Farbübertragung und eine Verringerung der Farbablösung

### Tabelle 3

[illegible]

14

## Abkürzungen:

TAED	Tetraacetylethylendiamin
SKS-6	Schichtsilikat-Na-Salz (Hersteller Fa. Hoechst)
5 EO	Ethylenoxid
AS/MS (70000)	= Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer im Gewichts- verhältnis 70:30 Molmasse $M_w = 70.000$
AS/MS/VAc (40000)	= Acrylsäure/Maleinsäure/Vinylacetat-Terpolymere im Molverhältnis 40:10:50 mit Molmasse $M_w = 40.000$
10 Sokalan® HP 22	handelsübliches Pfropfpolymerisat von Vinyl- acetat auf Polyethylenglykol (Soil-release Poly- mer)
Korantin®SH	handelsübliches Oleoylsakosinat (Säureform)

15

In Tabelle 4 ist die Zusammensetzung von Colorwaschmitteln angegeben, die erfindungsgemäß zu verwendende kationische Kondensationsprodukte enthalten.

20

25

30

35

40

45



15

Tabelle 4

		VII	VIII	IX	X	XI	XII
5	Polymer 1	1,0	1,0	0,5	1,0	0,5	0,3
	AS/MS (70000)	6,0	4,0	3,5	2,0	2,5	8,5
	Na-Laurylsulfat			12			
	sulfatiertes Fettalkoholethoxylat				1,5		
	Korantin®SH					2,0	
10	Seife	2,5		1,0	1,5	1,5	
	C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkohol*3 EO		10,0			1,5	
	C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkohol*7 EO	6,7		16,0	13,5	14,0	7,5
	C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkohol*10 EO		6,3				
15	Laurylalkohol*13 EO				2,0		9,0
	Zeolit A	28	55	35		37	18
	Zeolit P				36		
	SKS-6			12			
	Na-Disilikat	4,5			0,5	4,5	
20	Mg-Silikat			1,0			1,0
	Natriumsulfat	24	5,8	11,5	8,0	4,5	10,0
	Natriumhydrogencarbonat			6,5	6,5		
	Natriumcarbonat	12,0	6,0			10,0	9,0
	Carboxymethylcellulose	0,6	0,5	0,6	1,0	0,6	0,6
25	Sokalan®HP 22	1,0					0,5
	Polyethylenterephthalat/oxy-ethylenterephthalat			1,0	0,5		0,5
	Natriumcitrat	2,0	9,0				2,5
	Protease	0,5					1,0
30	Cellulase	1,0		1,0		0,8	1,0
	Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

Abkürzungen vgl. Legende zu Tabelle 3

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verwendung von polykationischen Kondensationsprodukten, die  
5 erhältlich sind durch Kondensation von
- (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in  
der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-  
Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-amino-  
10 propyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin,  
1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in  
der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-C-Alkylimidazolen  
oder Gemischen der genannten Verbindungen mit
- 15 (b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-ep-  
oxiden
- im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls  
Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alky-  
20 liierungsmitteln
- oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanol-  
amin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der  
Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln als  
25 farbübertragungsinhibierenden und farbablösungsvermindernden  
Zusatz zu Waschmitteln und Wäschenachbehandlungsmitteln.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
Kondensationsprodukte einsetzt, die erhältlich sind durch  
30 Kondensation von
- (a) Piperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)piperazin, 1-(2-Amino-  
ethyl)piperazin, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-C-Alkylimidazolen  
oder Mischungen der genannten Verbindungen mit
- 35 (b) 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan,  
1,4-Dichlorbutan, Epichlorhydrin, Bis-epoxibutan oder  
Mischungen der genannten Verbindungen
- 40 und gegebenenfalls
- (c) Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>6</sub>- bis  
C<sub>22</sub>-Alkylhalogeniden oder C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Epoxiden

## 17

oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin mit sauren Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylhalogeniden oder C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Epoxyden.

- 5 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man für die Quaternierung der Kondensationsprodukte als Verbindungen der Gruppe (c) Benzylchlorid und/oder Styroloxid einsetzt.
- 10 4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsprodukte eine Molmasse von 500 bis 100 000 haben.
- 15 5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsprodukte eine Molmasse von 1 000 bis 50 000 haben.
- 20 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte mindestens 25% beträgt.
- 25 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte mindestens 50% beträgt.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Quaternierungsgrad der Aminogruppen der Kondensationsprodukte 70 bis 100% beträgt.
- 30 9. Waschmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie
  - (i) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids,
  - (ii) 0 bis 4,0 Gew.-% eines anionischen Tensids und
  - 35 (iii) 0,05 bis 2,5 Gew.-% mindestens eines polykationischen Kondensationsprodukts
 enthält, das erhältlich ist durch Kondensation von
  - 40 (a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-amino-propyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in
  - 45 der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylimidazolen oder Gemischen der genannten Verbindungen mit

18

(b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-epoxiden

5 im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln

10

10. Wäschenaachbehandlungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es

(i) 1 bis 50 Gew.-% eines Weichspülers für Wäsche,  
(ii) 1 bis 50 Gew.-% eines nichtionischen Tensids und  
15 (iii) 0,1 bis 2,5 Gew.-% eines polykationischen Kondensationsprodukts enthält, das erhältlich ist durch Kondensation von

(a) Piperazin, 1-Alkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen  
20 in der Alkylgruppe, 1,4-Dialkylpiperazinen mit 1 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, 1,4-Bis-(3-amino-propyl)-piperazin, 1-(2-Aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazinen mit 2 bis 25 C-Atomen in der Alkylgruppe, Imidazol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>25</sub>-C-Alkylimidazolen  
25 oder Gemischen der genannten Verbindungen mit

(b) Alkylendihalogeniden, Epihalogenhydrinen und/oder Bis-epoxiden

30 im Molverhältnis 1 : 0,8 bis 1 : 1,1 und gegebenenfalls Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln oder durch Erhitzen von Triethanolamin oder Triisopropanolamin in Gegenwart saurer Katalysatoren und Quaternierung der Kondensationsprodukte mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alkylierungsmitteln.  
35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05606

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/00 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 35 45 990 A (HENKEL) 25 June 1987 see claims 1-13 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 1998

Date of mailing of the international search report

09/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Appl. No.

PCT/EP 97/05606

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3545990 A	25-06-87	CA 1272933 A	21-08-90
		WO 8703900 A	02-07-87
		EP 0230606 A	05-08-87
		EP 0250510 A	07-01-88
		JP 63501963 T	04-08-88
		US 4761249 A	02-08-88
<hr/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Jonaes Aktenzeichen

PCT/EP 97/05606

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C11D3/00 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Botr. Anspruch Nr.
A	DE 35 45 990 A (HENKEL) 25. Juni 1987 siehe Ansprüche 1-13 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05606

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3545990 A	25-06-87	CA 1272933 A	21-08-90
		WO 8703900 A	02-07-87
		EP 0230606 A	05-08-87
		EP 0250510 A	07-01-88
		JP 63501963 T	04-08-88
		US 4761249 A	02-08-88
<hr/>			